Physik

Studien über die Röntgenspektren seltener Erden.

Untersuchungen mittels eines Konkavkristallspektographen.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn.

Von
Irene R. A. E. Bredt
aus Köln

BONN 1937

L. Neuendorff, Bonn, Kaiserstr. 42

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Konen
Prof. Dr. Chr. Füchtbauer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Neben der selbstverständlichen Voraussetzung größtmöglicher Linienschärfe sind es vor allem hinreichende Schwärzung (Intensität) und gute Dispersion, die bei der Abbildung von Röntgenspektren angestrebt werden. Beide Eigenschaften sind abhängig von einer Anzahl Voraussetzungen, die teils selbständig und ungestört die eine oder beide Eigenschaften bedingen, teils untereinander in Wechselwirkung stehen. So sind für das Maß der Schwärzung einer Linie nebeneinander ausschlaggebend: statistische Häufigkeit des betreffenden Niveauübergangs, Belichtungsdauer, Substanzmenge, Art der Verbindung oder Mischsubstanz in der das zu untersuchende Element vorliegt (nach Glocker und Schreiber gilt diese — durch Oberflächenveränderungen wirksame — Komponente nur bei Primärerregung), Stromstärke in der Röntgenröhre, Intensität der fokussierenden Methode, Weglänge und Härte der Röntgenstrahlung, Absorptionskonstante des Mediums und endlich Empfindlichkeit des Aufnahmefilms. Die spektrale Linienauflösung hängt ab von der Gitterkonstante des Kristalls, vom Spektrographenradius, von der Linienordnung und von der Feinkörnigkeit des photographischen Materials. Nicht selten verschlechtern Vorrichtungen, die eine Intensität der Linien steigern, die Dispersion des Spektrums und umgekehrt. Es ist darum vorteilhaft, nur solche Versuchsbedingungen zu entwickeln, die entweder eine gewünschte Eigenschaft unabhängig von der anderen oder beide gleichsinnig fördern, sowie außerdem eine bestmögliche Handlichkeit des Versuchsablaufs gewährleisten. Unter diesen Gesichtspunkten sind Verbesserungen des fokussierenden Systems besonders dankbar und ergiebig. Ihr Wert läßt sich am ehesten ermessen, wenn man bedenkt, daß Aufnahmen, die um 1914 mit den ersten Spektrographentypen mehrere Stunden lang belichtet werden mußten,

heute in wenigen Minuten mustergültige Schwärzung zeigen. Dieses Beispiel erläutert treffend, wie bei einer großen Anzahl von Versuchsvariabeln nur eine einzige (hier: Intensität der Fokussierung) günstig entwickelt zu werden braucht, damit bei gleichem oder besserem Endeffekt eine oder mehrere andere unbequemere Variabeln (hier: Zeit; an anderer Stelle auch Substanzmenge) gedrückt werden können. Ich möchte in dieser Arbeit von einer Beschreibung der historischen Entwicklung der Plankristallmethoden absehen. Einen wesentlichen Aufschwung nahmen die Möglichkeiten der Röntgenspektroskopie in dem Augenblick, in dem es gelang, die Methode des Rowlandgitters aus der optischen Spektroskopie sinngemäß zu übertragen. Daß dies erst verhältnismäßig spät der Fall war, mag darin begründet sein, daß wegen der Reflektionsbedingung der Röntgenstrahlen

$$\varphi = \text{const.}$$

streng geometrisch gesehen eine gekrümmte Kristallfläche als Reflektor nicht zulässig ist[1]). Nach einigen weniger bedeutenden Versuchen erkannte jedoch H. H. Johann als erster, daß sich das Problem als Näherungsverfahren praktisch befriedigend lösen läßt und baute einen entsprechenden Spektrographen, mit dem er bei kürzester Belichtungsfrist hervorragende Probeaufnahmen erzielte[2]). Seither fand die Konkavkristallmethode in den mannigfaltigsten Variationen und Anwendungen immer mehr Verbreitung. In knapp 4 Jahren erschienen fast 60 Veröffentlichungen aus allen Kulturnationen, die von ihrer Zweckmäßigkeit Zeugnis ablegen. Die bei diesen Experimenten verwandten Kristalle sind in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit: Gips, Quarz, Glimmer, Kalkspat, Steinsalz. Ungesättigte Fettsäuren, die man infolge ihrer Auskristallisierung parallel zu jeder beliebig geformten Oberfläche mehrfach zur

---

[1]) E. Wagner, Phys. Zs. 17, 407, 1916.

[2]) H. H. Johann: „Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen". Zs. f. Phys. 69, 185, 1931.

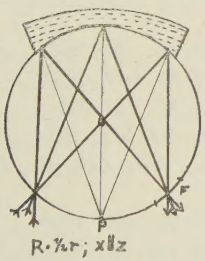
Verwendung vorschlug, sind meines Wissens bisher nirgendwo praktisch benutzt worden.

Verschiedene — die Johann'sche Methode variierende — Konkavkristallspektrographtypen, die im Anschluß an die Johannsche Arbeit entstanden, beschreibt Sandström näher in seiner Abhandlung über Röntgenabsorptionsspektra [1]). Außer den dort beschriebenen Typen, die ich kurzweg die von Johansson und von Cauchois nenne, müssen zwei Vorschläge von Hámos und Kunzl erwähnt werden, die beide mit zylindrisch gekrümmtem Kristall und Spalt arbeiten und zwei verschiedene Kombinationsversuche der Johannschen mit älteren Methoden darstellen.

Nachstehend bringe ich zum Vergleich die Skizzen des Strahlengangs dieser fünf verschiedenen Abweichungen der Konkavmethode nebst einem Verzeichnis der zu jeder gehörenden Literaturveröffentlichungen, die einen Überblick über die Verwendbarkeit der einzelnen Variationstypen gestatten. (Bei den Zeichnungen bedeutet:

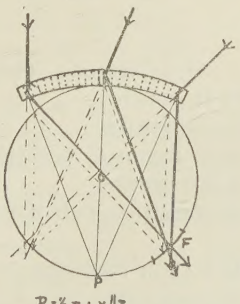
x = Achsenrichtung des gebogenen Kristalls
z = Achsenrichtung des Bildkreises
R = Radius des Kristallkrümmungskreises
r = Radius des Bildkreises).

I.



Johansson'sche Fokussierung.

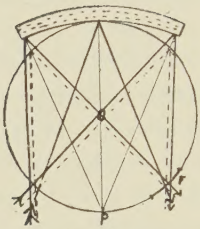
II.



Fokussierung nach Cauchois

[1]) A. Sandström, Nova acta reg. soc. scient. Upsala IV, 9, Nr. 11, 1935.

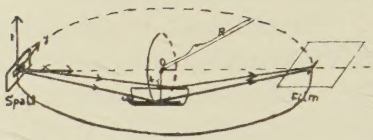
III.



R·ir ; x∥z

Johann'sche Fokussierung.

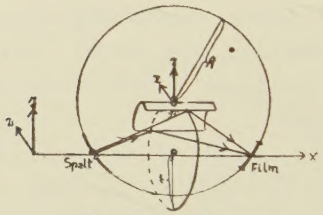
IV.



R·√(...) ; x⊥z

Fokussierung nach Hámos.

V.



R·r·sin.φ; x⊥z

Fokussierung nach Kunzl.

Ad I (Methode Johann)

1. H. H. Johann	Zs. f. Phys. 69, 185, 1931.
2. A. Sandström	Zs. f. Phys. 84, 541, 1933.
3. H. Karlsson & M. Siegbahn	Zs. f. Phys. 88, 76, 1934.
4. A. Sandström	Zs. f. Phys. 92, 622, 1934.
5. G. Kellström & B. B. Ray	Ark. f. Mat., Astr. och Fys. 24B, Nr. 13, 1934.
6. H. K: son Flemberg	Zs. f. Phys. 96, 167, 1935.
7. A. Sandström	Nova acta reg. soz. scient. Ups. IV, 9, Nr. 11, 1935.
8. A. Sandström	Ark. f. Mat., Astr. och Fys. 25B, Nr. 8, 1936.

9. J. Shearer — Phil. mag. 20 (7), 504, 1935.
10. J. Shearer — Phil. mag. 21 (7) 501, 1936.

Ad II (Methode Cauchois)

11. Y. Cauchois — Journ. de Phys. et le Radium (7) 3, 320, 1932.
12. Y. Cauchois — Comptes Rendus 194, 362, 1932.
13. Y. Cauchois — Comptes Rendus 194, 1479, 1932.
14. Y. Cauchois — Comptes Rendus 195, 228, 1932.
15. H. Hulubei — Comptes Rendus 195, 231, 1932.
16. H. Hulubei — Comptes Rendus 195, 1249, 1932.
17. Y. Cauchois — Journ. de Phys. et le Radium (7) 4, 61, 1933.
18. Y. Cauchois & H. Hulubei — Comptes Rendus 196, 1294, 1933.
19. Y. Cauchois & H. Hulubei — Comptes Rendus 196, 1590, 1933.
20. Y. Cauchois & H. Hulubei — Comptes Rendus 197, 644, 1933.
21. Y. Cauchois & H. Hulubei — Comptes Rendus 197, 681, 1933.
22. A. Sandström & E. Carlsson — Zs. f. Phys. 80, 597, 1933.
23. E. Carlsson — Zs. f. Phys. 80, 604, 1933.
24. E. Carlsson — Zs. f. Phys. 84, 119, 1933.
25. E. Carlsson — Zs. f. Phys. 84, 801, 1933.
26. H. Claësson — Zs. f. Phys. 85, 231, 1933.
27. Y. Cauchois & H. Hulubei — Comptes Rendus 198, 1222, 1934.
28. Y. Cauchois & H. Hulubei — Comptes Rendus 199, 857, 1934.
29. H. Hulubei — Ann. de Phys. (11) 1, 5, 1934.
30. Y. Cauchois — Ann. de Phys. (11) 1, 215, 1934.
31. E. C:son Ingelstam — Zs. f. Phys. 87, 283, 1934.
82. E. C:son Ingelstam & B. B. Ray — Zs. f. Phys. 88, 218, 1934.
33. J. W. M. Du Mond & B. B. Watson — Phys. Rev. (2) 46, 316, 1934.
34. R. L. Doan — Phys. Rev. (2) 46, 337, 1934.
35. Y. Cauchois — Comptes Rendus 200, 1194, 1935.
36. Y. Cauchois — Comptes Rendus 200, 1314, 1935.
37. H. Hulubei — Comptes Rendus 200, 1530, 1935.
38. Y. Cauchois — Comptes Rendus 201, 721, 1935.
39. Y. Cauchois — Comptes Rendus 201, 598, 1935.
40. H. Hulubei — Comptes Rendus 201, 544, 1935.
41. H. Hulubei — Comptes Rendus 201, 1356, 1935.
42. Y. Cauchois — Comptes Rendus 201, 1359, 1935.
43. Y. Cauchois — Comptes Rendus 203, 169, 1936.
44. Y. Cauchois — Comptes Rendus 203, 398, 1936.
45. H. Hulubei — Comptes Rendus 203, 399, 1936.

46. H. Hulubei — Comptes Rendus 203, 542, 1936.
47. H. Hulubei — Comptes Rendus 203, 665, 1936.
48. Y. Cauchois — Comptes Rendus 202, 2068, 1936.
49. H. Hulubei — Comptes Rendus 202, 1927, 1936.
ü0. E. C: son Ingelstam — Ark. f. Mat., Astr. och Fys. 25B, Nr. 9, 1936.
51. Y. Cauchois — Comptes Rendus 204, 122, 1937.
52. Y. Cauchois — Comptes Rendus 204, 255, 1937.

Ad III (Methode Johansson)

53. T. Johansson — Naturwissenschaften 20, 758, 1932.
54. T. Johansson — Zs. f. Phys. 82, 507, 1933.
55. Takesi Hayasi — Sc. Rep. Tôkohu Univ. 25, 1, 1935.

Ad IV (Methode von Hámos)

56. L. von Hámos — Ann. Phys. (5) 17, 716, 1933.
57. L. von Hámos — Ann. Phys. (5) 19, 252, 1934.

Ad V (Methode Kunzl)

58. V. Kunzl — Comptes Rendus 201, 656, 1935.
59. V. Kunzl — Nature 136, 437, 1935.
60. V. Kunzl — Zs. f. Phys. 99, 481, 1936.

(Abgeschl. Ende 1936.)

Soweit sie Anwendungen der Konkavmethode bringen, handelt es sich bei den meisten der aufgeführten Arbeiten um Feinstrukturuntersuchungen von Absorptionskanten oder um Messungen extrem schwacher Linien, entsprechend den derzeitigen Anwendungsvorschlägen von H. H. Johann. Darüber hinaus finden sich bei einigen Forschern Aufnahmen von Compton- und von Gammastrahlung [15]), [16]), [29]), [28]), Gasspektren [19]), [20]), [21]), [30]), [35]); Vorschläge zur Brauchbarkeit als Präzisionsmeßgerät [17]), sowie Diskussion der Verwendungsmöglichkeit des Konkavkristalles als Monochromator bei Kristallpulveranalysen und Strukturuntersuchungen [14]), [37]). Ein weiterer Vorschlag von Herrn Dr. Johann — die Anwendbarkeit der Methode für die allgemeine Spektralanalyse betreffend — wurde meines Wissens bisher nur von Doan [34]) andeutungsweise berücksichtigt. Dagegen benutzen sowohl Cauchois wie auch Hulubei bereits den Intensitätsgewinn

der Methode, um in geringen Mengen vorhandene Substanzen zu untersuchen. So bringt Y. Cauchois in mehreren Arbeiten eine systematische Durchmessung der L-Serie und anschließende Niveauberechnung des seltenen Elements Rhenium [43], [52], während H. Hulubei sogar in cäsiumreichen Erzen Spuren des fast unerforschten Elements 87 an dessen stärksten L-Emissionslinien nachgewiesen haben will [49]. Auch einige seltene Erdelemente — nämlich Er 68, Ad 70 und Cp 71 — wurden bereits von Cauchois [44] untersucht; doch handelt es sich bei ihren Messungen um keine systematische Durchprüfung der ganzen Serie, sondern um den Nachweis einiger schwachen Satelliten, relativ zu übernommenen Werten stärkerer Linien dieser Elemente bestimmt. Im Zusammenhang einer Absolutmeßreihe der stärksten Linien der Elemente ($K\alpha_1$ für Ti 22 bis Ag 47; $L\alpha_1$ für Ba 56 bis U 92) gibt von Hámos [57] zwar die Wertefolge einer starken Linie für die ganze Reihe der bekannten seltenen Erden; doch sind seine Angaben nur auf ± 1 XE genau, sodaß sie lediglich orientierenden Charakter tragen.

Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich — neben einer Untersuchung auf etwaige Spuren von Element 61 in einem der behandelten Präparate — in erster Linie um eine sorgfältige Neumessung der stärksten Wellenlängen einer abgeschlossenen Reihe von selten vorkommenden Elementen relativ zur Standardlinie Cu Ka_1.

Unmittelbaren Anlaß zu dieser Untersuchung gab das Vorhandensein einer geringen Menge besonders reiner Seltener-Erd-Sulfate, die Auer, Freiherr von Welsbach, seinerzeit Herrn Professor Konen freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatte. Nebenziel der Arbeit war es festzustellen, ob der Intensitätsgewinn bei der Johannschen Fokussierungsmethode ausreichte, um Verunreinigungen in einer sehr geringen Substanzmenge, die bis da als rein galt, aufzuzeigen. Was den Substanzverbrauch anbelangt, so wurden im Durchschnitt für 4 Aufnahmen etwa 0,05 g des Salzes verbraucht.

Tabelle I.

Übersicht über die bisherigen Untersuchungen der L-Serie des Röntgenspektrums seltener Erden.

Jahrg.	Apparatur	Kristall	Ordn.	Referenzlinien	Präparat	Forscher	Genauigkeit	Bel.-Zeit
1914	Moseleymethode mit feststehendem Kristall	Ferrocyankalium	II u. III	Nullpunkteinstellung mittels Ersatz v. Kristall d.Spalt	Crookes u. Schuchardt	Moseley	~ 0,5%	30 Min.
1916	Siegbahns Vakuumspektrograph, Drehkristallmeth.	Steinsalz	I	Nullpunkteinstellung mittels Cu $K\alpha_1$	Auer	Friman	0,3%	120 Min.
1921	Siegbahns Präzisionsvakuumspektrometer	Kalkspat	I	Teils Präz.-messungen, teils auf diese bezogen	Auer	Hjalmar	~ 0,007%	—
1922-1923	Siegbahns Präzisionsspektrometer	Kalkspat	I	Bezugs-Linien $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ des untersuchten Elements sowie Cu-, W-, Zn-$K\alpha_1$	Auer	Coster	bei mikr.gem. Linien < 1 XE = 0,05%; bei m.Mill.-Stab gem. Linien < 2 XE	10—45 Min.
1922-1923	Drehkristall-Spektrograph	Steinsalz	I	K-Linien von Cu und Fe	Urbain	Dauvillier	~ 0,02%	—
1925	Drehkristall-Spektrograph	Steinsalz	I	Cu $K\alpha_1$ und $K\beta_1$	Lösungen unbekannter Herkunft	Gleditsch u. Botolfsen	sehr ungenau	—
1926	Schneiden-Spektrograph	Steinsalz	I	Cu $K\alpha_1$	Auer	Schrör	~ 0,004%	60 Min.
1930	Siegb. Präz.-tubusspektr.-Umlegemeth.	Kalkspat	I	wie bei Hjalmar	Auer	Wennerlöf	< 0,0005%	15—900 Min.

Ehe ich zur Beschreibung meiner Apparatur und der damit erhaltenen Meßresultate übergehe, will ich kurz eine Übersicht über die bisherigen bedeutenderen Messungen im Gebiet der seltenen Erden bringen und anschließend ihre Bedeutung gegenüber der vorliegenden Untersuchung diskutieren (siehe Tabelle I auf Seite 10).

Die Untersuchungen verteilen sich auf die einzelnen Elemente, wie folgt:

Moseley:	58,	59,	60,	62,	63,	64,	65,	66,		68.				
Friman:	58,	59,	60,	62,	63,	64,	65,	66,	67,	68,		70,	71.	
Hjalmar:	58,	59,	60,	62,	63,	64,	65,	66,	67,	68,		70,	71.	
Coster:	58,	59,	60,	62,	63,	64,	65,	66,	67,	68,	69,	70,	71.	
Bauvillier:	58,		60,	62,	63,	64,						70,	71.	
Gled. u. Bot.:		59,	60,	62										
Schrör:				62,		64,	65,	66,	67,	68,		70,	71.	
Wennerlöft:										68,		70,	71.	

Literatur:

Moseley: Phil. mag. (6) 27, 703, 1914.
Siegbahn u. Friman: Phys. Zeitschr. 17, 176, 1916.
Friman: Dissertation Lund 1916.
Hjalmar: Zs. f. Phys. 3, 262, 1920.
Hjalmar: Zs. f. Phys. 7, 341, 1921.
Coster: Phil. mag. 44, 545, 1922.
Coster: Phil. mag. 46, 956, 1923.
Dauvillier: Journ. de Phys. et le Radium, 3, 230, 1922.
Dauvillier: Comptes Rendus 176, 1381, 1923.
Dauvillier: Comptes Rendus 177, 167, 1923.
Gleditsch u. Botolfsen: Comptes Rendus 180, 1653, 1925.
Schrör: Ann. Phys. (4) 80, 297, 1926.
Wennerlöf: Arc. for Mat. Astr. och Fys. (A) 22. Nr. 8, 1930.

(Die Arbeiten über Ilinium, sowie die Untersuchungen einzelner Linien wurden in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt.)

Wie man aus vorstehender Tabelle ersehen kann, wurden die Hauptlinien der seltenen Erden — mit Ausnahme der Elemente Er, Cp und Ad — bisher nur einmal im Jahre 1921 von Hjalmar mit hinreichender Genauigkeit präzisionsgemessen. Seine Re-

sultate sind aber nur bei den beiden stärksten Linien der L-Serie für alle gemessenen Elemente mit einer Genauigkeit von zwei Dezimalstellen angegeben. Bei den Linien γ_1 und β_2 ließ sich die angegebende Genauigkeit bereits nurmehr für die ersten Elemente der Gruppe erreichen. Die Genauigkeit der übrigen Linien wurde von der Costerschen Relativmessung 1922-23 übertroffen. Schrör behauptete nun 1926, daß die im Siegbahnschen Forschungsinstitut gefundenen Wellenlängenwerte um eine konstante Differenz von 0,54XE zu niedrig seien. Die von Ina Wennerlöf im Jahre 1930 durchgeführten Präzisionsmessungen machen die Schrörsche Annahme wahrscheinlich, solange man sich nur auf die von Hjalmar genau gemessenen Linien bezieht, nicht aber, wie Schrör es tat, auch noch die Costerschen Relativmessungen zum Vergleich hinzunimmt. Immerhin sind die dann übrig bleibenden Vergleichsmöglichkeiten so gering, daß eine sichere Aussage unmöglich wird (siehe Tabelle II).

Tabelle II.

Überblick über die Meßergebnisse der bisherigen Untersuchungen in der L-Serie der Seltenen Erden.
(Die historischen Meßreihen von Moseley und Friman sowie die reichlich ungenauen Ergebnisse von Gleditsch und Botolfsen werden in dieser Tabelle nicht berücksichtigt.)

$L\alpha_1$.

Nr.	Hjalmar	Coster	Dauvillier	Schrör	Wennerlöf
58	2556.00	—	—	—	—
59	2457.70	—	—	—	—
60	2365.31	—	—	—	—
62	2195.01	—	2195.0	2195.67	—
63	2116.33	—	—	—	—
64	2041.93	—	—	2042.55	—
65	1971.49	—	—	1971.83	—
66	1904.60	—	—	1905.15	—
67	1840.98	—	—	1841.51	—
68	1780.40	—	—	1780.95	1780.677
69	—	1722.8	—	—	—
70	1667.79	—	—	1668.30	1668.444
71	1615.51	—	—	1616.10	1616.170

Nr.	Hjalmar	Coster	Dauvillier	Schrör	Wennerlöf
	Die Abweichungen der einzelnen Meßresultate voneinander (bezogen auf die mit + bezeichnete Kolonne).				
58	+				
59	+				
60	+				
62	+		0.0	— 0.66	
63	+				
64	+			— 0.62	
65	+			— 0.34	
66	+			— 0.55	
67	+			— 0.53	
68	+			— 0.55	— 0.28
70	+			— 0.51	— 0.65
71	+			— 0.59	— 0.66
Mittel:				— 0.54	— 0.53
			$L\alpha_2$.		
58	2565.11	—	—	—	—
59	2467.63	—	—	—	—
60	2375.63	—	—	—	—
62	2205.68	—	2205.4	2206.22	—
63	2127.31	—	—	—	—
64	2052.62	—	—	2053.19	—
65	1982.31	—	—	1982.84	—
66	1915.64	—	—	1916.15	—
67	1852.06	—	—	1852.65	—
68	1791.40	—	—	1791.97	1792.021
69	—	1733.9	—	—	—
70	1678.9	—	—	1679.26	1679.422
71	1626.36	—	—	1627.06	1626.998
58	+				
59	+				
60	+				
62	+		+ 0.3	— 0.54	
63	+				
64	+			— 0.57	
65	+			— 0.53	
66	+			— 0.51	
67	+			— 0.59	
68	+			— 0.57	— 0.62
70	+			— 0.36	— 0.52
71	+			— 0.70	— 0.64
Mittel:				— 0.55	— 0.59

$L\beta_1$.

Nr.	Hjalmar	Coster	Dauvillier	Schrör	Wennerlöf
58	2351.00	—	2352.3	—	—
59	2253.90	—	—	—	—
60	2162.21	—	2162.2	—	—
62	1993.57	—	1994.8	1994.05	—
63	1916.31	—	1915.4	—	—
64	1842.46	—	1842.5	1843.09	—
65	1772.68	—	—	1773.23	—
66	1706.58	—	—	1707.10	—
67	1643.52	—	—	1644.06	—
68	1583.44	—	—	1583.89	1584.094
69	—	1526.8	—	—	—
70	1472	1472.5	1472.6	1473.16	—
71	1417	1420.7	1420.5	1421.29	1420.667
58	+		— 1.3		
59	+				
60	+		0.0		
62	+		— 1.2	— 0.48	
63	+		+ 0.9		
64	+		0.0	— 0.63	
65	+			— 0.55	
66	+			— 0.52	
67	+			— 0.54	
68	+			— 0.45	— 0.65
70	+ 0.5	+	— 1.1*	— 0.66*	
71	+ 3.7	+	+ 0.2*	— 0.59*	+ 0.03*
Mittel:			— 0.3	— 0.53	— 0.65

* Bei der Berechnung des Mittels wurden nur die auf die Hjalmarschen Messungen bezogenen Werte berücksichtigt.

$L\beta_2$.

58	2203.80	2204.1	2204.0	—	—
59	2114.68	2114.8	—	—	—
60	2031	2031.4	2032.2	—	—
62	1877	1878.1	1878.8	1878.54	—
63	1807	1808.2	1807.2	—	—
64	1741	1741.9	1742.0	1742.35	—
65	1679.25	1679.0	—	1679.59	—
66	1619.75	—	—	1620.37	—
67	1563.65	—	—	1564.30	—
68	1511.2	1510.6	—	1511.16	1510.937
69	—	1460.2	—	—	—
70	1412	1412.8	1412.4	1413.34	1412.609
71	1366	1366.8	1366.8	1367.68	1367.311

Nr.	Hjalmar	Coster	Dauvillier	Schrör	Wennerlöf
58	+	— 0.3	— 0.2		
59	+	— 0.1			
60	+ 0.4*	+	— 0.8*		
62	+ 1.1*	+	— 0.7*	— 0.44*	
63	+ 1.2*	+	+ 1.0*		
64	+ 0.9*	+	— 0.1*	— 0.45*	
65	+	+ 0.3		— 0.34	
66	+			— 0.62	
67	+			— 0.65	
68	— 0.6*	+		— 0.56	— 0.34*
70	+ 0.8*	+	+ 0.4*	— 0.54*	+ 0.19*
71	+ 1.2*	+	+ 0.4*	— 0.48*	— 0.11*
Mittel:		0.0	— 0.2	— 0.54	

$L\gamma_1$.

58	2044.33	—	2045.5	—	—
59	1956.81	—	—	—	—
60	1873.83	—	1874.0	—	—
62	1723.09	—	1722.7	1723.57	—
63	1659	1654.3	1653.5	—	—
64	1588.63	—	1588.6	1289.00	—
65	1529	1526.6	—	—	—
66	1467	1469.7	—	—	—
67	1412	1414.2	—	—	—
68	1363	1362.3	—	—	1361.111
69	—	1312.7	—	—	—
70	1265	1264.8	1265.0	—	1265.121
71	1220	1220.3	1219.3	—	1219.741

58	+		— 1.2		
59	+				
60	+		— 0.2		
62	+		+ 0.4	— 0.48	
63	— 4.7*	+	+ 0.8*		
64	+		0.0	— 0.37	
65	— 4.2*	+			
66	+ 2.7*	+			
67	+ 2.2*	+			
68	— 0.7*	+			+ 1.19*
70	— 0.2*	+			— 0.32*
71	+ 0.3*	+			— 0.56*
Mittel:	—		— 0.3	— 0.43	—

Da jedoch die Hjalmarschen Messungen, deren Präzision übrigens auch durch ihre nachträgliche Korrektur (sie betrug bei den bestgemessenen Linien ab Element 54 aufwärts im Mittel + 0,4 XE) infolge Kristallverschiebung geringer einzuschätzen ist, den wertvollen und bahnbrechenden Messungen Costers als Bezugslinien dienten, — auf die sich wiederum die sorgfältigsten bisherigen Messungen der L_{II} -und L_{III} -Kanten beziehen [1][2][3]—, wäre eine Klärung der Frage immerhin wünschenswert. Diese wird nun am besten erreicht durch Neumessung der umstrittenen Wellenlängenwerte, wobei ich aus Gründen, die ich im folgenden anführen werde, mich des Johannschen Spektographen bediente.

Da die Differenz 0,54 XE für alle Elemente und und für alle Wellenlängen auffallend konstant blieb, war anzunehmen, daß es sich entweder bei Hjalmar oder bei Schrör um einen Fehler handelte, der in der Apparatur begründet war. Sollten neue Fehler durch Apparaturkonstanten vermieden werden, so war eine Relativmessung zur Nachprüfung der Unstimmigkeiten zweckmäßiger als eine Absolutbestimmung. Unter den mir zur Verfügung stehenden Relativspektographen wählte ich den Johann'schen, weil er die höchste Belichtungsintensität bei geringem Substanzverbrauch lieferte. Ein weiterer Grund für die Wahl dieses Fokussierungsverfahrens ist aus folgendem zu ersehen: Kellström und Ray haben 1934 das L-Spektrum von Barium und Caesium mittels der Johannschen Methode (Kalkspatkristall) relativ gemessen zu den $K\alpha_1$ -Linien von Fe, Mn, Cr, Va, Ti, Ni und Cu.[4])

---

[1]) Coster: Phil. mag. 44, 545, 1922.

[2]) Coster, Nishina und Werner: Z. Phys. 18, 207, 1923.

[3]) Nishina: Phil. mag. 49, 521, 1925.

[4]) G. Kellström u. B. B. Ray: Arc. f. Mät., Astr. och Fys. 24 B, Nr. 13, 1934.

Tabelle III.

Barium.

	Friman	Hjalmar	Coster	Dauvillier	Kellström
α_1	2776	2769.64	—	2768.5	2769.6
	— 6.4	+		+ 1.1	0.0
α_2	2786	2779.02	—	—	2779.3
	— 7.0	+			— 0.3
γ_1	2245	2236.60	—	—	2236.7
	— 8.4	+			— 0.1
β_1	2569	2562.24	—	—	2562.2
	— 6.8	+			0.0
β_2	2407	2299.28	—	—	2399.4
	— 7.7	+			— 0.1
β_3	2520	2511.00	—	—	2510.9
	— 9.0	+			+ 0.1
β_4	2558	2549.76	—	—	2549.7
	— 8.2	+			+ 0.1

Caesium.

	Friman	Hjalmar	Coster	Kellström
α_1	2891	2886.10	—	2886.2
	— 4.9	+		— 0.1
α_2	2899	2895.60	—	2895.8
	— 3.4	+		— 0.2
γ_1	2350	2342.53	—	2343.0
	— 7.5	+		+ 0.5
β_1	2684	2677.84	—	2678.0
	— 6.2	+		— 0.2
β_2	(2514)	(2507)	(2506.4)	(2506.4)
β_3	2629	2622.93	—	2622.9
	— 6.1	+		0.0
β_4	2668	2660.53	—	2661.1
	— 7.5	+		— 0.6

Kellströms Werte liegen im Durchschnitt 0,14 XE höher als die von Hjalmar. (Kellström gibt als Meßfehler $\pm$ 0.1 - 0.3 XE an). Da die Elemente Barium und Caesium in der gleichen Arbeit und nach der gleichen Methode wie die seltenen Erden 1921 von Hjalmar präzisionsgemessen wurden, geht die Untersuchung von Kellström und Ray den ersten Schritt in der von mir angestrebten Nachprüfung der bisher n e b e neinander stehenden Werte. Die Vergleichstabelle III zeigt, daß an Hand ihrer Ergebnisse ein Entscheid in der gestellten Frage noch schwieriger wird, und eine Ausdehnung der Nachmessungen über eine größere Reihenfolge von Elementen zuverlässigere Aussagen ermöglichte. Über die Notwendigkeit einer solchen genauen Nachprüfung schreiben die Verfasser Kellström und Ray: "The extension of the different X-ray series into the domain of ultrasoft region and the identification of the lines there found, has given a new importance to the values of the outer atomic levels. As the energy levels are calculated as small difference between two relatively large figures, it is to be expected that especially such determinations of the outermost levels are rather uncertain. The only way to obtain more reliable values for the levels is a determination of the corresponding wavelengths with increased accuracy. — As it was of special interest in connection with the investigation of the higher series by Siegbahn and Magnusson to know the energy levels of these elements, the present work was undertaken".

Es ist daher in dieser Arbeit meine Absicht, die Kellströmschen Messungen auf das Gebiet der seltenen Erden auszudehnen. Dabei messe ich grundsätzlich nur die stärksten Linien, die Coster seinerzeit als Bezugswerte voraussetzte; (da bei den schwächeren Linien die Hjalmarschen Messungen so ungenau werden, daß ein Vergleich nichts einbringt, und sie auch zu einer eventuellen Korrektur der Costerschen Messungen genügten) im übrigen aber der größeren Sicherheit halber auch alle anderen, die ich im Verlauf der Aufnahmen auf meinen Films miterhielt.

Gemessen wurde relativ zu den K-Linien der Elemente Cu, Fe und Zn.

Infolge ungünstiger äußerer Verhältnisse war ich gezwungen, meine Arbeit unter primitiven Bedingungen fertigzustellen. Daß die Meßresultate trotzdem den Vergleich mit solchen unter weit günstigeren Umständen erzielten Bestimmungen aushalten, ist ein Beweis der Güte dieser Konkavmethode.

Die Apparatur bestand im wesentlichen aus den gleichen Hauptteilen, die Johann in seiner ersten Veröffentlichung beschrieb.[1])

Insbesondere blieb der Spektrograph aus eben genannten Gründen unverändert. Ihm als einer Erstkonstruktion anhaftende Mängel: ein verhältnismäßig kleiner Radius, mangelhafte Befestigung und Regulierbarkeit des Kristalls, sowie fehlende Arbeitsmöglichkeit im Vakuum — verhinderten eine Herabsetzung der Fehlergrenze um mehr als $\pm 0{,}25$ XE im günstigsten Falle (8. Ordnung), verursachten beträchtlichen Zeitverlust (weil alle infolge Kristallverrückung nicht einwandfreien Aufnahmen ausschieden), und bedingten das Fehlen sehr schwacher Linien. Um den Nachteil der wegen des kleinen Spektrographendurchmessers mäßigen Dispersion auszugleichen, wurde als Kristall Glimmer gewählt, der bei schwacher Linienverbreiterung in höheren Ordnungen eine befriedigende Dispersion lieferte. Gemessen wurden die dritten bis achten Ordnungen der Elemente.

Die Elektronenröhre erhielt anstelle der bis dahin verwendeten Aluminiumfolie ein neues Fenster aus durchsichtigem Cellon von 0,08 mm Dicke, das eine Beobachtung der Vorgänge innerhalb der Röhre während des Betriebes ermöglichte und außerdem beträchtlich weniger absorbierte als eine viermal dünnere Kupferfolie. Zu Glühkathoden formte ich Eisendrahtspiralen, die ich kurz vor ihrer Benutzung einige Sekunden lang in den Schmelzfluß von $Ba(OH)_2$ tauchte. Sie hatten eine Haltbarkeit von etwa 60 Minuten bei einer Durchschnittsbelastung von 3 Milli-

[1]) Johann: Zs. f Physik 96, 185, 1931.

amp., und wurden ein bis zweimal während der Aufnahme ausgewechselt. Diese Kathoden lieferten auf der Aufnahme Eisen- und einige der stärksten Bariumlinien. Als Bezugsspektrum benutzte ich davon jedoch nur Eisen, während Barium gleichzeitig mit den Spektren der seltenen Erden neugemessen wurde.

Ein wassergekühlter Kupferblock, auf dem mittels gutsitzender Schienen kleine aufgerauhte Plättchen aus reinstem Kupfer auswechselbar befestigt waren, diente als Antikathode. Die Substanz wurde pulverförmig in die Plättchen eingerieben. Bisweilen mußte die Antikathode während einer Aufnahme herausgenommen und die Substanz erneuert werden. Die Plättchen wurden immer nur für jeweils ein Element benutzt. Außerdem wurde jedesmal nach Beendigung der Aufnahmen eines Elementes die Röhre gründlich gereinigt. — Da sich das an der Röntgenröhre befindliche Nadelventil im Verlauf der Experimente als entbehrlich erwies, machte ich es ab und ersetzte es durch ein Geisslersches Röhrchen, das mir als Prüfstrecke (mittels Farbumschlag!) bei vorkommenden Undichtigkeiten viel unnützes Suchen ersparte.

Elektrische Versuchsbedingungen: Die Röhrenspannung lieferte ein Hochspannungstransformator Nr. 325 326 von Siemens & Halske Sein Übersetzungsverhältnis war 200 : 120000; die Primärspannung betrug bei diesen Versuchen ca. 45 Volt. Der Kathodenheizstrom näherte sich meist etwa 5 Ampere. Aus bereits erwähnten Gründen war es mir nicht möglich, einen Gleichrichter für den Hochspannungsstromkreis zu bekommen. So erklärt es sich, daß die Röhre mit nicht mehr als ungefähr drei Milliampere im Durchschnitt belastet werden konnte, wollte ich einen ruhigen Betrieb sichern. Dadurch verlängerte sich natürlich die Belichtungszeit. Sie schwankte zwischen 30 und 285 Minuten. Im Durchschnitt betrug sie rund 120 Minuten.

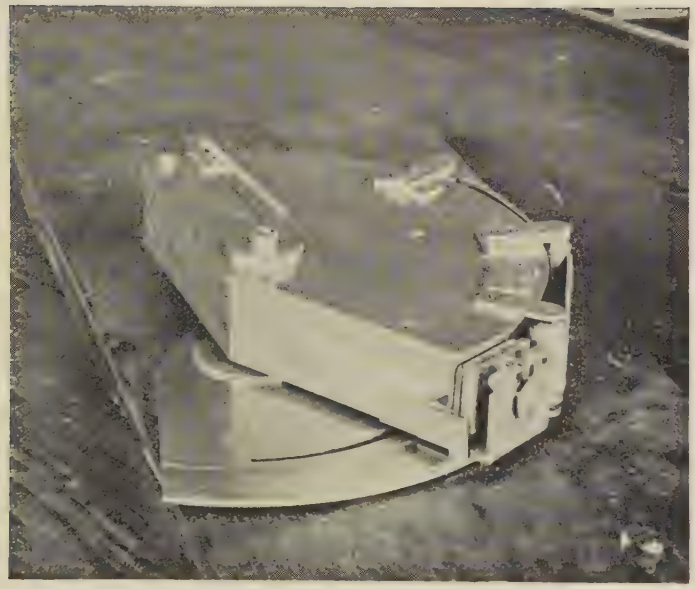


Abbildung des Johann'schen Spektrographen

Aufnahmen und Aufnahmematerial:

Die Spektren wurden abgebildet auf Perutz Feinkornfilm Persenso Antihalo, der für diese Untersuchungen geeigneter war als Röntgenspezialfilm. Es wurden 120 Filme aufgenommen, von denen die besten 52 zu den Messungen benutzt wurden. Ausgeschieden wurden alle diejenigen Filme, die infolge der unsicheren geometrischen Bedingungen eine überstarke Krümmung der Linien aufwiesen, schiefe oder verbreiterte Linien, sowie einige Aufnahmen, die schräg zum normalen Spektrum ein deutlich abgehobenes zweites Spektrum, von irregulären Atomebenen scheinbar herrührend, zeigten.

Ausmessung: Die Linien, die bei normaler Belichtung eine durchschnittliche Breite von 0,09 mm aufwiesen, wurden an ihrer langwelligen Kante, die das Schwärzungsmaximum aufwies, gemessen, wie dies auch der Theorie dieser Fokussierungsmethode entspricht. Um Meßfehler infolge der stärkeren Verbreiterung (0,15 mm) der überbelichteten Cu-linien (die übrigens immer überbelichtet sein müssen, wenn sie gleichzeitig mit den L-Spektren der seltenen Erden aufgenommen worden sind) zu vermeiden, spannte ich in halber Höhe der Bleigummiblende ein schmales Kupferblechband von 0,02 mm Dicke vor den Film, sodaß an dieser Stelle die normale Begrenzung der Cu-linien hervortritt.

Die Temperaturen wurden zwar bei jeder Aufnahme gemessen, machten aber erwiesenermaßen bei diesen Relativmessungen keine Korrektur notwendig. Die für gut befundenen Filme wurden teils unmittelbar mit Hilfe einer Zeiss'schen Meßmaschine des Instituts in der Vergrößerung 1 : 3 mehrmals gemessen; teils wurden sie im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf mit einem lichtelektrischen Photometer von Zeiss Nr. 41 442 (Längenstreckung: 5,26 mm; Spalt: 1×0,05 mm) photometriert, und die Platten mittels Zeisskomparator Nr. 39 658 in zwei Koordinaten ausgemessen.

Der Meßfehler betrug bei der Meßmaschine des Instituts maximal etwa ± 0,02 mm; beim Zeisskomparator ± 0,007 mm, wobei eine geringe Ungenauigkeit infolge der Spaltbreite bei leichtgekrümmten Spektrallinien noch hinzutritt.

Im ganzen gesehen bringt das Photometrieren weniger eine wesentliche Erhöhung der Meßgenauigkeit — (auch erfaßt es die schwachen Linien nicht eindeutig) — als vielmehr eine sichere Kontrolle der direkt gemessenen Ergebnisse und eine rohe Angabe über die Intensitätsverhältnisse.

Meßergebnisse.

Cer (58):

Als Präparat wurde Ce_2O_3 benutzt.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	19 20	2556.77 2557.05	2556.9_1	2556.0	+ 0.91
β_1	19 20 15 18	2351.94 2351.32 2351.77 2351.75	2351.7_0	2351.0	+ 0.70
β_2	19 20	2204.50 2204.47	2204.4_9	2203.8	+ 0.69
β_3	15 18 19 20	2306.32 2306.42 2306.59 2306.49	2306.4_6	2305.9	+ 0.56
β_4	15 18	2345.57 2345.53	2345.5_5	2344.8	+ 0.75
γ_1	20	2045.42	2045.4_2	2044.33	+ 1.09

An schwachen Linien wurden gemessen:

Ce β_6 2277.54 (Film 18).

An Nichtdiagrammlinien:

Ce β_9 2184.1_8 (Film 18).

Die bisherigen Meßresultate für diese Linien waren:

	Coster	Dauvillier
β_6	2276.9	2277.2
β_9	2184.0	2184.4

Es wurden keine Verunreinigungen festgestellt.

Praseodym (59):

Als Präparat wurde $Pr_2(SO_4)_3$ + aq. benutzt.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	24 25	2458.33 2458.38	2458.3_6	2457.70	+ 0.66
β_1	115 25 23	2254.54 2254.34 2254.53	2254.4_7	2253.90	+ 0.57
β_2	115 25 23	2115.37 2115.07 2115.46	2115.3_0	2114.47	+ 0.60
α_2	24 25	2468.10 2467.88	2467.9_9	2467.63	+ 0.39
β_3	115 23	2210.84 2211.34	2211.0_9	2212.37	— 1.28

An schwachen Linien wurden gemessen:

Pr η 2508.57 (Film 25).

An Nichtdiagrammlinien:

Pr β_9 2096.45 (Film 25).

Die bisherigen Meßresultate für diese Linien sind:

	Coster
η	2507
β_9	2095.8.

Es wurden keine Verunreinigungen in der Substanz festgestellt.

Neodym (60):

Als Präparat wurde $Nd_2(SO_4)_3$ + aq. benutzt.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	26 121 121	2366.07 2365.72 2365 96	2365.92	2365.31	+ 0.61
β_1	26 113 121	2162.46 2162.79 2162.46	2162.5_7	2162.21	+ 0.36

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
β_3	26	2031.74			
	113	2031.52	2031.7$_3$	2031	+ 0.74
	121	2031.89			
β_2	26	2123.00			
	113	2122.80	2122.8$_2$	2122.30	+ 0.52
	121	2121.66			
α_2	26	2376.11			
	121	2376.22	2376.17	2375.63	+ 0.54
γ_1	26	1873.97	1873.9$_7$	1873.83	+ 0.14

An schwachen Linien wurden gemessen:

Nd β_6 2098.34 (Film 121).

Bisherige Meßresultate für diese Linie:

	Coster	Dauvillier
β_6	2099.3	2099.7

Die Linie β_4 war nicht einmal in achter Ordnung bei einer Dispersion 6.6 XE/mm von β_1 zu trennen. Jedoch ließ sich auch ihr Zusammenfallen mit β_1 durch Intensitätsvergleiche auf den Photogrammen nicht eindeutig feststellen.

Es wurden keinerlei Verunreinigungen gefunden.

Ilinium (61).

Die L-Serie dieses Elementes wurde bisher in folgenden Arbeiten untersucht:

Lapp, Rogers und Hopkins: Phys. rev. (2) 25, 106 und 882, 1925.
Cork, James und Fogg: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 12, 696, 1926.
Harris, Hopkins und Yntema: Science 63, 575, 1926.
" " " I. amer. chem. Soc. 48, 1594, 1926.
" " " Nature 117, 792, 1926.
Hopkins: I. Frankl. Inst. 204, 1, 1927.
Takvorian: C. r. acad. sci. Paris 192, 1220, 1931.

Es wurden angegeben von Lapp, Rogers und Hopkins

$L\alpha_1 = 2285$ XE,

von Cork, James und Fogg:

$L\alpha_1 = 2279$; $L\alpha_2 = 2289$; $L\beta_1 = 2078$; $L\beta_2 = 1952$; $L\beta_3 = 2038$; $L\gamma_1 = 1799$; $L\gamma_2 = 1725$ XE,

von Harris, Hopkins und Yntema:

$L\alpha_1 = 2278{,}1$; $L\beta_1 = 2077{,}0$ XE,

während Takvorian in seinen Präparaten überhaupt keine Linien des Elementes entdecken konnte und Dehlinger, Glocker und Kaupp [1]) auf die Unzulänglichkeit der L-Serie für einen spektroskopischen Nachweis aufmerksam machen und mögliche Irrtümer infolge der Mehrdeutigkeit fast aller stärkeren Iliniumlinien aufzeigen (s. auch Anm. [2])).

In den vorliegenden Präparaten konnten trotz der relativ gut empfindlichen Methode keine Spuren eines unbekannten Elementes nachgewiesen werden.

Samarium (62):

Als Präparat wurde hier $Sa_2(SO_4)_3$ + aq. benutzt.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	39	2195.47			
	40	2195.69	2195,5$_4$	2195.01	+ 0.53
	41	2195.52			
	41	2195.48			
β_1	39	1994.35			
	39	1994.24	1994.2$_6$	1993.57	+ 0.69
	40	1994.19			
β_3	39	1878.92			
	40	1878.88	1878.9$_0$	1877	+ 1.90*
γ_1	40	1724.13			
	41	1723.87	1724.0$_0$	1723.09	+ 0.91

(Die mit * bezeichneten Werte wurden in der Auswertung nicht mitgerechnet, da sie sich auf relativ ungenaue Messungen Hjalmars beziehen.)

---

[1]) Dehlinger, Glocker und Kaupp: Naturwissenschaften 14, 772, 1926.

[2]) Noddack: Zs. f. angewandte Chemie 47, 301, 1934.

An schwachen Linien wurde gemessen: Sa l 2475.77 (Film 39). Bisheriges Meßresultat für diese Linie: Coster 2477 XE. Es wurden keine Verunreinigungen festgestellt.

Europium (63):

Als Präparat wurde $Eu_2(SO_4)_3$ + aq. benutzt.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	42 49	2116.81 2116.83	2116.8_2	2216.33	+ 0.49
β_1	42 51	1916.67 1917.03	1916.8_5	1916.31	+ 0.54
β_2	42 49 51	1808.52 1808.53 1808.10	1808.3_8	1807	+ 1.38*
γ_1	49	1654.50	1654.5_0	1659	— 4.50*
α_2	42	2127.86	2127.8_6	2127.33	+ 0.53

Es wurden keine Verunreinigungen festgestellt.

Gadolinium (64):

Als Präparat diente $Gd_2(SO_4)_3$ + aq.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	52 53	2042.34 2042.59	2042.4_7	2041.93	+ 0.54
β_1	52 53 54	1842.98 1842.88 1842.88	1842.9_1	1842.46	+ 0.45
β_2	53	1742.39	1742.3_9	1741	+ 1.39*
β_3	52 53	1811.29 1811.01	1811.1_5	1809	+ 2.15*
β_4	53 54	1849.46 1849.20	1849.3_3	1848	+ 1.33*
α_2	53 54	2053.51 2053.17	2053.3_4	2052.62	+ 0.6_2
γ_1	52	1589.06	1589.0_6	1588.63	+ 0.43

Als Verunreinigung findet man Holmium, dessen Linie β_1 in fünfter Ordnung einmal aufgefunden wurde (Film 52).

Terbium (65):

Als Präparat wurde Tb_4O_7 benutzt.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	31	1972.29			
	32	1972.42	1972.3$_5$	1971.49	+ 0.86
	33	1972.20			
	118	1972.50			
β_1	31	1773.39			
	32	1773.36	1773.4$_9$	1772.68	+ 0.81
	33	1773.57			
	118	1773.65			
β_2	31	1679.94			
	33	1679.61	1679.8$_3$	1679.25	+ 0.57
	118	1679.90			
β_3	118	1743.81	1743.8$_1$	1742.56	+ 1.25
β_4	118	1781.85	1781.8$_5$	1781	+ 0.85*
α_2	119	1982.89			
	118	1983.12	1983.00	1982.31	+ 0.69
	32	1983.00			
γ_1	118	1527.60	1527.6$_0$	1529	— 1.40*

An schwachen Linien wurden gemessen: Tb η 1965.2 (Film 119).

Diese Linie wurde bisher erst einmal von Siegbahn und Friman mit 1935 XE angegeben. Abgesehen von der höheren Meßgenauigkeit scheint mir der Wert 1965.2 auch den theoretischen Gegebenheiten besser zu entsprechen.

Ferner wurde eine Funkenlinie gemessen:

Tb β_{14} 1686.0$_8$ (Film 118).

Coster gibt diese Linie mit 1685.1 XE an.

An Verunreinigungen fanden sich: Dy (α_1,β_1) und Gd (α_1) (Film 118, 119).

Dysprosium (66):

Als Präparat diente $Dy_2(SO_4)_3 + aq.$

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	55 56 120	1905.39 1905.15 1904.99	1905.1_8	1904.60	+ 0.58
β_1	55 56 64	1707.82 1707.34 1707.59	1707.5_8	1706.58	+ 1.00
β_3	55 56 64	1620.20 1620.06 1620.43	1620.2_3	1619.75	+ 0.48
β_2	56 64	1678.24 1678.54	1678.3_9	1680	— 1.61*
β_4	56 64	1717.40 1717.49	1717.4_5	1718	— 0.55*
α_2	120	1916.15	1916.1_5	1915.64	+ 0.51

Es wurden keine Verunreinigungen festgestellt.

Holmium (67):

Als Präparat wurde $Ho_2(SO_4)_3 + aq.$ benutzt.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	66 67 68 70	1841.35 1841.44 1841.80 1841.34	1841.4_8	1840.98	+ 0.50
β_1	65 66 66 67 70	1643.74 1643.30 1643.49 1643.95 1643.45	1643.5_9	1643.52	+ 0.07
β_2	65 68	1564.46 1564.36	1564.4_0	1563.65	+ 0.75
β_3	66 67	1616.93 1617.01	1616.97	1616.77	+ 0.20

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
β_4	65 66 67	1655.21 1655.18 1654.72	1655.0_4	1653	+ 2.04*
α_2	66 68	1852.99 1852.83	1852.9_1	1852.06	+ 0.85
γ_1	65 66	1414.53 1414.11	1414.3_3	1412	+ 2.32*

An schwachen Linfen wurden gemessen:

Ho γ_8		Film
1360.94 1360.57	1360.7_6	70 66
Ho η		Film
1823.11		66
Ho l		Film
2082.02 2082.51	2082.2_7	68 70

Die bisherigen Meßresultate für diese Linien sind:

Siegbahn und Friman	1365	γ_8
Hjalmar	1361	
Coster	1361.3	
Coster	1822.0	η
Coster	2082.1	l

An Verunreinigungen fanden sich: Dy (α_1 und β_1) und Er (α_1), (Film 67, 68, 70).

Erbium (68):

Als Präparat diente $Er_2(SO_4)_3$ + aq.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	71 71 85 86	1780.99 1781.10 1780.91 1780.65	1780.9_1	1780.40	+ 0.51

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
β_1	71 85	1583.92 1584.08	1584.0_0	1583.44	+ 0.56
β_2	85	1511.25	1511.25	1511.2	+ 0.05
β_3	85	1558.47	1558.4_7	1556	+ 2.47*
β_4	85	1597.25	1597.2_5	1596	+ 1.25*
α_2	71 85	1792.14 1792.29	1792.2_2	1791.40	+ 0.82
γ_1	71 85	1362.26 1362.51	1362.3_9	1363	− 0.61*

An schwachen Linien fand sich: Er β_6 1564.58 (Film 85).

Bisherige Meßresultate für diese Linie:
1563.6 (Coster).

Es wurden keinerlei Verunreinigungen festgestellt.

Thulium[1]) (69):

Als Präparat wurde Tu_2O_3 benutzt.

Linie	Film	(Bredt)		(Coster)	Differenz
α_1	87 88 88 89 93 94	1722.94 1722.82 1722.93 1723.18 1722.89 1723.14	1722.9_8	1722.8	+ 0.18*
β_1	87 87 88 89 90 91 93 94	1527.14 1526.79 1526.85 1526.81 1526.92 1526.98 1527.10 1526.82	1526.9_3	1526.8	+ 0.13*
β_2	87 88 91	1460.89 1460.40 1460.55	1460.6_1	1460.2	+ 0.41*

[1]) Da hier keine Vergleichsmessungen von Hjalmar vorliegen, wurden die gekennzeichneten Differenzen in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Linie	Film	(Bredt)		(Coster)	Differenz
β_3	87 88	1502.28 1502.56	1502.4_2	1502.3	+ 0.12*
α_2	89 94	1734.20 1734.46	1734.3_3	1733.9	+ 0.43*
γ_1	87 90 93	1313.28 1312.50 1312.53	$1312,4_4$	1312.7	— 0.26*

An schwachen Linien wurden gefunden:

Tu l 1951.19 (Film 90)

Tu η 1691.11 (Film 89).

Bisherige Meßresultate für diese Linien:

Coster:

Tu l 1951.1

Tu η 1692.3.

Tu β_4 konnte nicht von CuKα_2 getrennt werden.

An Verunreinigungen fanden sich: Er (α_1) und Ad (β_1), (Film 88, 89).

Aldebaranium (70):

Als Präparat diente $Ad_2(SO_4)_3$ + aq.

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	103 106 107	1668.36 1668.28 1668.06	1668.2_2	1667.79	+ 0.44
β_1	103 106 107	1472.96 1473.07 1473.12	1473.0_5	1472	+ 1.05*
β_2	106 107	1413.13 1413.22	1413.1_8	1412	+ 1.18*
β_3	106 107	1449.29 1449.38	1449.3_4	1448	+ 1.34*
β_4	106	1488.85	1488.8_5	1488	+ 0.85*
α_2	103	1679.12	1679.1_9	1678.9	+ 0.22

An Verunreinigungen fand sich: Tu (α_1), (Film 103).

Cassiopeium (71):

Benutzt wurde: $Cp_2(SO_4)_3 + aq.$

Linie	Film	(Bredt)		(Hjalmar)	Differenz
α_1	109 110	1616.25 1616.25	1616.2_5	1615.51	+ 0.74
β_1	110 111	1420.77 1420.74	1420.7_6	1417	+ 3.17*
β_2	110 111	1367.50 1367.26	1367.3_8	1366	+ 1.38*
α_2	109	1627.06	1627.0_6	1626.36	+ 0.70

Es wurden keine Verunreinigungen festgestellt.

Barium (56):

Linie				(Bredt)	(Hjalmar)	Differenz
α_1	Mittel aus	24	Filmen	2770.16	2769.64	+ 0.52
β_1	„	5	„	2562.53	2562.24	+ 0.29
β_2	„	28	„	2400.11	2399.28	+ 0.83
β_3	„	14	„	2511.74	2511.00	+ 0.74
γ_1	„	21	„	2536.99	2236.60	+ 0.39

Nicht identifizierte Linien.

In verschiedenen Filmen kommen Linien vor, deren Intensität sich mit Sicherheit nicht feststellen läßt.

So findet sich in Nd-, Er- und Tu-Aufnahmen eine sehr schwache Linie, die im Mittel den ungefähren Wert 6292,9 : n XE hat. Berücksichtigen wir, daß gemäß der Eigenart des Glimmergitters die 3., 5. und 8. Ordnung zuerst und am stärksten auftreten, so liegt am nächsten die Möglichkeit, daß es sich hier um Mn a_1 in 3. Ordnung handelt. Leider ließ es sich nachträglich nicht mehr feststellen, ob diese äußerst geringen Manganspuren Elementen der Apparatur beigemischt waren, oder ob sie Verunreinigungen der seltenen Erden darstellen. (Letzteres scheint aber, da es sich um Präparate von Auer handelt, weniger glaubhaft).

Eine zweite, etwas stärkere Linie tritt in Filmen von Nd, Ho und Tu auf. Da sie in zwei verschiedenen Ordnungen vorkommt, ließ sich ihre Wellenlänge ziemlich sicher berechnen als

2128,85 XE.

Es könnte sich hier um Ba γ_3 handeln. Beachtlich bliebe in diesem Falle allerdings, warum andere stärkere oder gleich starke Linien des Bariums wie I, β_6, η oder γ_2 [1]) nicht auftreten.

Verunreinigungen.

Sämtliche Verunreinigungen wurden innerhalb der Untergruppe der Yttererden gefunden. Elemente, die Verunreinigungen enthielten, waren

Gd, Tb, Ho, Tu, und Ad.

Als Verunreinigungen traten auf

Gd, Dy, Ho, Er, Tu und Ad.

Zusammenfassendes Ergebnis.

Bei ausschließlicher Berücksichtigung der auf Zehntel genau angegebenen Hjalmarschen Messungen erhalte ich im Mittelwert einen Unterschied von + 0,56 XE zu den vorliegenden Untersuchungen nach der Johann'schen Methode. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem Schrörs, dessen Messungen durchschnittlich 0,54 XE höher liegen als die von Hjalmar. Wenn es wegen der geringen Anzahl der Vergleichsmöglichkeiten überdies gestattet ist, die Wennerlöf'schen Präzisionsmeßergebnisse mit denen Hjalmars zu vergleichen, so finden wir, daß die ersteren im Durchschnitt 0 57 XE höher liegen. Hier bietet sich also gleichfalls eine Bestätigung des vorliegenden Ergebnisses.

---

[1]) s. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen S. 359, Tabelle 180.

Tabelle V.

Übersicht über die Frequenzwerte der gemessenen Wellenlängen.
(R = 109737.42)

Element	Linie	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	Element	Linie	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Ba (56)	LI MIII	362.80	19.048	Ce (58)	LI MII	388.51	19.710
	LII MIV	355.61	18.858		LI MIII	395.08	19.877
	LII NIV	407.36	20.183		LII MIV	387.49	19.685
	LIIIMV	328.96	18.137		LII NIV	445.51	21.107
	LIIINV	379.68	19.485		LIIINI	400.11	20.003
					LIIIMV	356.39	18.879
					LIIINV	413.36	20.331
					LI MV	417.21	20.425
Pr (59)	LI MIII	412.13	20.301	Nd (60)	LI MIII	429.26	20.719
	LII MI	363.25	19.059		LII MIV	421 38	20.527
	LII MIV	404.20	20.105		LII NIV	486.27	22.051
	LIIIMIV	369.22	19.215		LIIINI	434.28	20.839
	LIIIMV	370.68	19.253		LIIIMIV	483.50	19.583
	LIIINV	430 79	20.756		LIIIMV	385.16	19.625
	LI MV	434.67	20.849		LIIINV	448.52	21.178
Sa (62)	LII MIV	556.94	21.376	Eu (63)	LII MIV	475.40	21 503
	LII NIV	528.58	22.990		LII NIV	550.78	23.468
	LIIIMI	368.07	19.185		LIIIMIV	428.26	20.694
	LIIIMV	415.05	20.373		LIIIMV	430.48	20.748
	LIIINV	485.00	22.023		LIIINV	503.91	22.448
Gd (64)	LI MII	492.76	22.198	Eu (65)	LI MII	511.42	22.614
	LI MIII	503.14	22.431		LI MIII	522.57	22.859
	LII MIV	494.47	22.263		LII MI	463.7	21.53
	LII NIV	573.46	23.946		LII MIV	513.83	22.668
	LIIIMIV	443.80	21.066		LII NIV	596.53	24.423
	LIIIMV	446.16	21.122		LIIIMIV	459.54	21.437
	LIIINV	523.00	22 868		LIIIMV	462.02	21.494
					LIIINV	542.48	23.290

Element	Linie	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	Element	Linie	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Dy (66)	$L_I M_{II}$	530.59	23.035	Ho (67)	$L_I M_{II}$	550.60	23.64
	$L_I M_{III}$	542.94	23.301		$L_I M_{III}$	563.56	23.739
	$L_{II} M_{IV}$	533.66	23.101		$L_I N_{III}$	669.63	25.877
	$L_{III} M_{IV}$	475.57	21.807		$L_{II} M_I$	499.84	22.357
	$L_{III} M_V$	478.31	21.870		$L_{II} M_{IV}$	554.44	23.547
	$L_{III} N_V$	562.43	23.716		$L_{II} N_{IV}$	644.31	25.383
					$L_{III} M_I$	437.63	20.920
					$L_{III} M_{IV}$	491.80	22.176
					$L_{III} M_V$	494.86	22.246
					$L_{III} N_V$	582.50	24.134
Er (68)	$L_I M_{II}$	570.52	23.886	Tu (69)	$L_I M_{III}$	606.53	24.628
	$L_I M_{III}$	584.72	24.181		$L_{II} M_I$	538.86	23.213
	$L_{II} M_{IV}$	575.29	23.985		$L_{II} M_{IV}$	596.80	24.429
	$L_{II} N_{IV}$	668.87	25.862		$L_{II} N_{IV}$	694.33	26.350
	$L_{III} N_I$	582.43	24.133		$L_{III} M_I$	467.03	21.611
	$L_{III} M_{IV}$	508.46	22.549		$L_{III} M_{IV}$	525.43	22.922
	$L_{III} M_V$	511.69	22.620		$L_{III} M_V$	528.89	22 997
	$L_{III} N_V$	602.99	24.556		$L_{III} N_V$	623.89	24.978
Ad (70)	$L_{II} M_I$	612.06	24.740	Cp (71)	$L_{II} M_{IV}$	641.39	25.325
	$L_I M_{III}$	628.75	25.075		$L_{III} M_{IV}$	560.07	23.665
	$L_{II} M_{IV}$	618.63	24.872		$L_{III} M_V$	563.82	23.745
	$L_{III} M_{IV}$	542.70	23.296		$L_{III} N_V$	666.43	25.815
	$L_{III} M_V$	546.25	23.372				
	$L_{III} N_V$	644.83	25.394				

Einfluß der Korrektur + 0.56 XE auf die Niveauwerte.

In Frequenzwerten ausgedrückt beträgt die an den L-Linien der seltenen Erden zu leistende Korrektur etwa

$$-(0.10 - 0.30)\,\Delta\,\nu/R.$$

Ehe ich den Einfluß dieser Differenz auf die Berechnung der Niveauwerte diskutiere, muß ich folgendes vorausschicken:

Siegbahn [1]) stellte 1931 fest, daß die Absorptionskanten nicht

[1]) M. Siegbahn, Zs. f. Phys. 66, 567, 1931.

wertegleich mit den entsprechenden Energieniveaus seien, sondern Übergänge von diesen zu den nächsten nicht vollbesetzten äußeren Niveaus darstellten, die nach den Auswahlregeln erlaubt sind. Sandström, der diese Fragen seither eingehend untersucht hat, bemerkte hierzu: "It seems to be an universal rule in X-ray absorption spectra that an absorption-transition always takes place to the first incomplete level, if such a transition is allowed by the selection rules" [1]).

Um wenigstens relativ zu einander korrekte Niveauwerte zu erhalten, ist es deshalb üblich geworden, den Niveauwert einer gut definierten Kante als Basis zu nehmen, und hiervon ausgehend die übrigen Niveaus mittels der Energiewerte von Emissionslinien zu berechnen, wie dies auch von Kellström und Ray befürwortet wurde. Für die L- und M-Serien beispielsweise bestehen nach Siegbahn [2]) die Beziehungen:

$$L_{III}$$

$$L_{II} = L_{III} + (L_{II} - L_{III})$$

$$M_I = L_{II} - \eta = L_{III} - l$$

$$M_{II} = L_{II} - \gamma_1 + (M_{II}N_{IV})$$

$$M_{III} = L_{II} - \gamma_1 + (M_{III}N_{IV}) = L_{III} - \beta_{15} + (M_{III}N_{IV}) = L_{III} - \beta_2 + (M_{III}N_V)$$

$$M_{IV} = L_{II} - \beta_1 = L_{III} - \alpha_2$$

$$M_V = L_{III} - \alpha_1$$

$$L_{II} = M_{II} + \beta_4 = M_{III} + \beta_2 = M_I + \gamma_3 - (M_VN_{III})$$

Wohlgemerkt erhält man nach diesem Vorgehen sämtliche Niveauwerte nur relativ zu L_{III} innerhalb der Meßfehlergrenzen richtig. Im Gebiet der seltenen Erden entspricht die Absorptionskante L_{III} theoretisch dem Übergang $L_{III}O_{IV}$; daher müßten absolut gesehen hier alle nach der angegebenen Methode gefundenen Niveauwerte gleichmäßig um den Energiebetrag von

[1]) A. Sanderström, Nova acta reg. soc. sci. ups. IV, 9, No. 11, 1935.
[2]) Spektroskopie der Röntgenstrahlen S. 336, 1931.

O_{IV} zu niedrig sein. Die Differenz zwischen der direkt gemessenen Kante L_I und dem berechneten Niveauwert L_I müßte $O_{IV} P_{II, III}$ betragen. —

Wenn ich nun von den besten L_{III}-Kantenmessungen Nishinas bzw. Coster-Nishina-Werners, die alle auf die entsprechenden $L\beta_2$-Emissionslinienwerte der Hjalmar-Coster'schen Messung bezogen sind, ausgehe und sie entsprechend der Neubestimmung der L-Emissionslinien korrigiere, so werden die Frequenzwerte der L_I-, L_{II}- und L_{III}-Niveaus um ca. 0.03% niedriger als bisher, während diese Korrektur bei der Berechnung aller übrigen Niveaus nach dem angegebenen Schema eliminiert wird. Ein Vergleich mit direkt gemessenen und auf neutrale Emissionslinien bezogenen L_{II}- bzw. L_{III}-Kanten müßte eine Bestätigung hierfür bringen. Leider sind aber die auf Kupferlinien bezogenen Kantenmessungen Dauvilliers und die auf Wolframlinien bezogenen Messungen Eddys bedeutend ungenauer als die Nishinas, sodaß die Korrektur innerhalb der Fehlerquellen der Vergleichswerte bleibt.

Tabelle VI.

Elem. Niveau	Verbesserte Niveauwerte Nishinas	Neutrale Vergleichskantenwerte
Ba L_{III}	386.52 (386.65)	386.46 (Kellström und Ray) *
		386.51 (Lindsay) *
L_{II}	414.26 (414.34)	414.17 (Kellström und Ray) *
		414.30 (Lindsay) *
Ce L_{III}	421.86 (421.94)	421.98 (Dauvillier)
L_{II}	454.24 (454.12)	—
Nd L_{III}	457.69 (457.76)	457.65 (Dauvillier) *
L_{II}	495.50 (495.46)	495.47 (Dauvillier) *

Elem. Niveau	Verbesserte Niveauwerte Nishinas	Neutrale Vergleichskantenwerte
Sa L_{III}	494.83 (495.04)	494.98 (Dauvillier) *
L_{II}	538.78 (538.9)	539.05 (Dauvillier)
Gd L_{III}	533.95 (534.10)	534.15 (Dauvillier)
L_{II}	584.47 (584.63)	584.22 (Dauvillier) *
Tb L_{III}	553.60 (553.86)	554.23 (Eddy)
L_{II}	607.87 (608.28)	607.75 (Eddy) *
Er L_{III}	615.71 (615.85)	616.06 (Eddy)
L_{II}	682.57 (682.62)	682.29 (Eddy) *
Ad L_{III}	659.02 (659.20)	659.08 (Eddy) *
L_{II}	735.25 (735.37)	736.00 (Eddy)
Cp L_{III}	681.15 (681.24)	681.32 (Eddy)
L_{II}	762.87 (762.87)	763.20 (Eddy)

(In Klammern sind die unkorrigierten Werte Nishinas bzw. Coster-Nishina-Werners vermerkt).

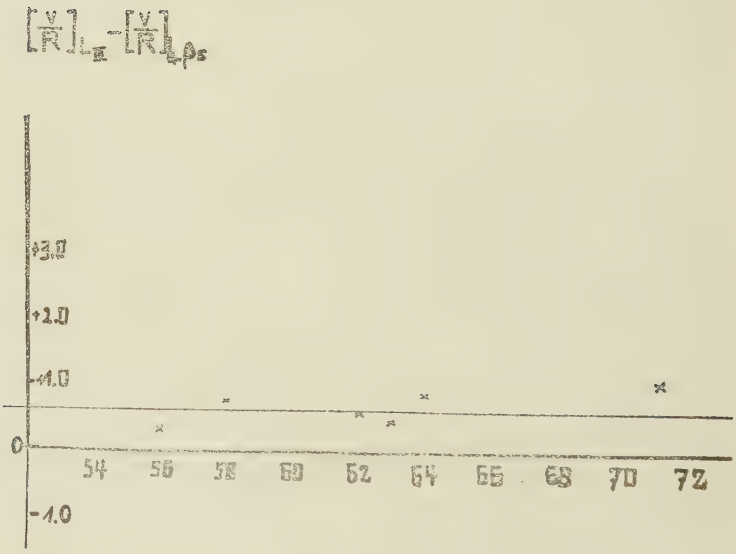
Literatur zu Tabelle VI:
Coster: Phil. mag. 43, 1070, 1922 und
Phil. mag. 44, 545, 1922.
Dauvillier: Comptes rendus 176, 1381, 1923.
Coster, Nishina und Werner: Z. Physik 18, 207, 1923.
Nishina: Phil. mag. 49, 521, 1925.
Lindsay: Comptes rendu 175, 150, 1922.
Eddy: Nature 116, 380, 1925.
Kellström und Ray: Ark. för Mat. Astr. och Fys. 24B, No. 6, 1934.

Solange der Stand der Forschung eine absolute Bestimmung der Energieniveaus nicht erlaubt, gibt es nur noch eine zweite Möglichkeit der Nachprüfung der L-Niveau-Werte, die allerdings wegen der mangelnden Genauigkeit der hierfür vorliegenden Messungen höchstens qualitativer Art sein kann. Für alle Elemente, deren O_{IV}-Schale unvollständig belegt ist, muß nach Sandström die Beziehung gelten:

$$\left[\nu/R\right]_{L_{III}} - \left[\nu/R\right]_{\beta_5} = 0.$$

Dauvillier gibt nun 1923 im Gebiet der seltenen Erden eine Reihe von Linien an, die er mit β_5 bezeichnet. Setzen wir diese Werte in die obige Gleichung ein, so zeigt sich zwar, daß die korrigierten Niveauwerte der Beziehung besser genügen als die unkorrigierten. Es bleibt jedoch auch hier noch eine Diskrepanz, die größer ist als die Korrektur.

Element	$(\nu/R)_{L_{III}}$	$(\nu/R)_{L\beta_5}$	Differenz
56	386.52	386.21	+ 0.31
58	421.86	421.10	+ 0.76
62	494.83	494.26	+ 0.57
63	514.29	513.85	+ 0.44
64	533.95	533.12	+ 0.83
71	681.15	680.15	+ 1.00



Bei der schlechten Meßgenauigkeit der fraglichen Emissionslinie ist es natürlich durchaus möglich, daß jene die Ursache der verhältnismäßig großen positiven Abweichung von Null ist. Auffällig wäre jedoch dann die geringe Streubreite der Abweichung um ein Mittel von etwa $+ 0.65\, \Delta\, {}^{\nu}/_{R}$. Da der Übergang $L_{III}\, O_{IV}$ wenigstens bei Barium, wo die $O_{IV,V}$-Schale noch völlig unbesetzt ist, geringe Wahrscheinlichkeit hat, wäre noch zu untersuchen, ob es sich bei der mit β_5 bezeichneten Linie nicht etwa um einen Übergang von L_{III} zu einem näherliegenden Niveau handelt. Die nächste Möglichkeit in diesem Sinne böte gemäß den Auswahlregeln der Übergang $L_{III}\, O_{I}$. Linien, die diesem Übergang entsprechen, sind aber bereits unter der Bezeichnung β_7 von Coster, Dauvillier und auch Wennerlöf im Gebiet der seltenen Erden gemessen worden. Ihre Differenzen zu den L_{III}-Kanten betragen im Mittel $+3{,}45\, \Delta\, {}^{\nu}/_{R}$; überschreiten also die oben angegebene positive Abweichung bereits bedeutend. — Um ein Bild von der Meßgenauigkeit solch schwacher Linien zu geben, möchte ich hier einfügen, daß die Differenz zwischen den einzelnen β_7-Werten verschiedener Autoren bis zu $0{,}40\, \Delta\, {}^{\nu}/_{R}$ beträgt. — Wenn Siegbahn [1]) andererseits dann festgestellt hat, daß der Frequenzunterschied der O_{II}-und O_{III}-Niveaus bei Barium beispielsweise $0{,}15\, \Delta\, {}^{\nu}/_{R}$ ausmacht, so läßt sich leicht ermessen, wie weit die Genauigkeit in der Bestimmung der mittleren Frequenzen noch gesteigert werden muß (nämlich bis zu etwa $\Delta\, {}^{\nu}/_{R} = \pm 0{,}03$ im Mittel), damit ein befriedigender Zusammenklang dieser Werte mit den Ergebnissen der ultraweichen Röntgenspektroskopie möglich wird und eine bessere Kenntnis der äußeren Niveaudifferenzen. (Die vorliegenden Versuche haben ergeben, daß eine solche Genauigkeit mittels der Johann'schen Methode bei besseren Versuchsbedingungen (siehe Anmerkung in dieser Arbeit S. 18, 19) durchaus zu erreichen ist. Eine Wiederholung der Messungen in diesem Sinne würde sich im Interesse der Theorie der Absorp-

[1]) M. Siegbahn, Zs. f. Phys. 88, 559, 1934.

tionskanten und einer hinreichend genauen Bestimmung der Niveauwerte im ultraweichen Gebiet sicherlich lohnen.) — In diesem Gebiet, dem ein wesentlicher Anteil der augenblicklichen und vielleicht künftigen Röntgenforschung gewidmet ist, sind Differenzen, wie sie in vorliegender Arbeit behandelt worden sind, größenordnungsmäßig gleich den untersuchten Werten und werden damit für die Betrachtung wesentlich.

Erst recht muß natürlich bei diesen Untersuchungen, durch die sich die Grenzen zwischen optischer Spektroskopie und Röntgenlinienmessung immer mehr verwischen die zehnfach größere Diskrepanz berücksichtigt werden, die zwischen Strichgitter und Kristallmesssungen besteht. Es empfiehlt sich vorläufig die Einigung auf einen konventionellen und möglichst genauen Umrechnungsfaktor. Der beste Wert hierfür, der alle diesbezüglichen Arbeiten seit 1927 berücksichtigt, ist wohl in der von Birge [1]) ermittelten Beziehung:

$$\lambda_{Gl} = 1.002034 \cdot \lambda_{Kr}.$$

(λ_{Kr}: bezogen auf die konventionelle Siegbahnskala) gegeben. Bei der Umrechnung in absolutes Maß erführen demnach die hier behandelten Frequenzwerte eine Erniedrigung um 0,70 bis $1{,}90\,\Delta\,^{V}/R$.

Tabelle VII.

Element	Linie	Korrig. Kristallgitterwert	berechn. Glasgitterwert	Element	Linie	korrig. Kristallgitterwert	berechn. Glasgitterwert
Ba	L_I	441.11	440.21	Ce	L_I	482.75	481.77
	L_{II}	414.26	413.42		L_{II}	454.25	453.33
	L_{III}	386.52	385.73		L_{III}	421.86	421.00
Pr	L_I	503.51	502.49	Nd	L_I	525.36	524.29
	L_{II}	474.53	473.56		L_{II}	495.50	494.42
	L_{III}	439.52	438.63		L_{III}	457.69	456.76

[1]) R. Birge, Nature 137, 187, 1936.

Element	Linie	Korrig. Kristall-gitter-wert	berechn. Glas-gitter-wert	Element	Linie	Korrig. Kristall-gitter-wert	berechn. Glas-gitter-wert
Sa	L_I	—	—	Eu	L_I	—	—
	L_{II}	538.78	537.68		L_{II}	561.49	560.35
	L_{III}	494.83	594.76		L_{III}	541.29	513.24
Gd	L_I	617.34	616.08	Tb	L_I	641.30	640.00
	L_{II}	584.57	583.38		L_{II}	607.87	606.63
	L_{III}	533.95	532.86		L_{III}	553.60	552.57
Dy	L_I	666.70	665.34	Ho	L_I	691.63	690.22
	L_{II}	632.30	631.01		L_{II}	656.88	655.54
	L_{III}	574.06	572.89		L_{III}	594.47	593.26
Er	L_I	718.34	716.88	Ad	L_I	772.95	772.38
	L_{II}	682.35	680.96		L_{II}	735.25	733.75
	L_{III}	615.59	614.34		L_{III}	659.02	657.68
Cp	L_I	800.83	799.20				
	L_{II}	762.63	761.08				
	L_{II}	681.15	679.76				

Bemerken möchte ich in diesem Zusammenhang noch, daß die oft diskutierte Diskrepanz zwischen den auf verschiedenen Wegen gewonnenen e-Werten noch im Bereich der auftretenden Fehlergrenzen liegen kann, wie die folgenden Berechnungen von h aus verschiedenen Bestimmungsgleichungen (und mit den besten experimentell gefundenen Werten) zeigen.

Vergleichende Berechnung von h aus der Rydberggleichung und aus h/e.

1) $$h^3 = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{R_\infty \cdot c}$$

$c = (2.99776 \pm 0{,}00011) \cdot 10^{10} = 2.99776.10^{10} \cdot (1 \pm 0.000\,0367)$

$R_\infty = 109737.42 \; (1 \pm 0.000\,000\,6)$

$e = 4.801 \; (1 \pm 0.001\,042) \cdot 10^{-10}$ aus folgenden Bestimmungen:

Bäcklin u. Flemberg	1936	Öltröpfchenbestimmung	$e = 4.800 \pm 0.008$
Birge (s. auch Bearden)	1936	Mittel aus den besten röntgenspektr. Bestimm.	$e = 4.8029 \pm 0.005$
Du Mond u. Bollmann	1936	Beugung von Röntgenstr.	$e = 4.799 \pm 0.007$

(Die Abweichungen dieser – nach den verschiedensten von einander unabhängigen Methoden – bestimmten Werte liegen innerhalb der kleinsten angegebenen Fehlergrenze.)

$e/m.\ c = 1.759 \pm 0.002$ aus folgenden Bestimmungen:

Houston	1927		1.7608 ± 0.0010
Babcock	1929		1.7606 ± 0.0012
Kirchner	1930		1.7602 ± 0.0025
Perry und Chaffee	1930		1.761 ± 0.001
Dunnington	1933		1.7571 ± 0.0015
Kirchner	1932		1.7585 ± 0.0012
			1.7590 ± 0.0015
Campbell und Houston	1932		1.7579 ± 0.0025
Gibbs und Williams	1933		1.7570 ± 0.0010
Kinsler und Houston	1934	Mittelwert	1.7570 ± 0.0010
Shane und Spedding	1935		1.7579 ± 0.0003
			1.7589

(Man sieht an dieser Übersicht, daß die Streubreite der besten e-Bestimmungen größer ist als die bei ihnen jeweils angegebenen Ungenauigkeitsgrenzen es zulassen. Ein Blick auf die zeitliche Reihenfolge zeigt die merkwürdige Tatsache, daß zwar die verschiedensten von einander unabhängigen Ergebnisse eines gewissen Zeitabschnittes miteinander gut übereinstimmen, daß aber die Schwankung zwischen den Bestimmungen verschiedener Jahre außerordentlich groß wird. Wenn man nicht annehmen will, daß der Wert e/m variabel ist, muß man als niedrigst zulässige Fehlergrenze ansetzen: $\pm$ 0.002.)

Daraus folgt:

$$h^3 = 2.9033\ (1 \pm 0.006\,417) \cdot 10^{-79}$$
$$h = 6.621\ (1 \pm 0\,002\,139) \cdot 10^{-27}$$
$$= (6.621 \pm 0.014) \cdot 10^{-27}$$

2) In der letzten Arbeit Ladenburgs über die Atomkonstanten [1]) wird als bester Mittelwert für h/e angegeben:

$$h/e = 1.3761 \cdot 10^{-17}.$$

Als Fehlergrenze ist bei der Größe des Unterschieds der verschiedenen Messungen voneinander mindestens anzunehmen:

$$\pm 0{,}001 \cdot 10^{-17}$$

Wenn ich in diese Beziehung den Wert

$$e = 4.801 \cdot 10^{-10}$$

einsetze, erhalte ich:

$$h = 6{,}607\ (1 \pm 0{,}001843) \cdot 10^{-27}$$
$$= (6{,}607 \pm 0{,}012) \cdot 10^{-7}$$

Die beiden mit gleichem e-Wert erhaltenen Zahlenwerte für h:

$$h = 6{,}621 \pm 0{,}014 \text{ und}$$
$$h = 6{,}607 \pm 0{,}012$$

stimmen innerhalb ihrer Ungenauigkeitsgrenzen überein.

[1]) R. Ladenburg, Ann. der Phys. (5) 28, 458, 1937.

Zusammenfassung.

1. Mittels eines Spektographen nach Johann wird die L-Serie der seltenen Erden neu bestimmt. Neben einigen speziellen Abweichungen bestimmter Linien wird festgestellt, daß die von Schrör angegebene Korrektur der Hjalmarschen Messungen berechtigt ist.

2. Der Einfluß dieser Korrektur auf die Niveauwerte wird diskutiert: Die Frequenzwerte der L-Niveaus werden um durchschnittlich 0.04% erniedrigt, während die Korrektur bei den übrigen — durch Differenzenbildung erhaltenen — Niveaus eliminiert wird. Eine genauere Berechnung der N- und O-Niveaus (bezogen auf P_I bzw. $P_{II,III}$) unter Voraussetzung der Siegbahn-Sandströmschen Theorie der Hauptabsorptionskanten scheitert an der Ungenauigkeit der bisherigen direkten Kantenmessungen und Bestimmungen der schwachen Emissionslinien. Um durch Differenzenbildung die Werteverhältnisse in den äußersten Niveaus soweit zu ermitteln, daß die Fehlergrenzen der Ordnung nach unterhalb der Werte selbst bleiben, müßte für diese Messungen eine Genauigkeit von 0.005% im Mittel (d. i. absoluter Fehler $\pm 0{,}1$ XE) erreicht werden. Eine solche Meßgenauigkeit mittels der Johann'schen Methode ist bei günstigen Apparaturabmessungen und elektrischen Versuchsbedingungen gut zu erreichen.

3. Bei der zunehmenden Verlagerung des Hauptgewichtes der Forschung auf die ultraweichen Gebiete erweist es sich als zweckmäßig, den Umrechnungsfaktor zwischen Kristall- und Strichgitterskala vorläufig konventionell festzulegen. Als zur Zeit bester Wert hierfür gilt das von Bearden angegebene Verhältnis $\lambda_{kr} : \lambda_{gl} = 1.00248$, bezogen auf die praktische Siegbahn-

skala. — Die in dieser Arbeit ermittelten L-Niveauwerte werden in Strichgittermaß angegeben.

4. Wenn man die Fehlergrenzen bei den e/m- und h/e-Messungen so hoch ansetzt, wie dies die Abweichungen der verschiedenen Messungen voneinander notwendig erscheinen lassen, bleibt die Diskrepanz der e-Werte aus verschiedenen Bestimmungsgleichungen innerhalb der gemeinsamen Fehlergrenzen.

Lebenslauf.

Als Tochter des Chemikers Kurt Otto Paul Bredt und seiner Ehefrau Anna Maria Sophie Rothe wurde ich am 24. 4. 1911 in Bonn geboren und Irene Reinhild Agnes Elisabeth Bredt getauft. Meine Vorfahren väterlicherseits sind seit 1466 in Barmen ansässig gewesen und waren alle als Kaufleute oder Chemiker in der beheimateten Garnindustrie tätig. Die Vorfahren meiner Mutter stammen aus Sachsen-Altenburg (Thüringen) und waren Schlosser oder Ingenieure. Mein Religionsbekenntnis heißt gottgläubig.

Meine Ausbildung begann Ostern 1917 mit dem Besuch des städt. Privatlyzeums Teschner in Köln. Ostern 1923 kam ich von dort aus in die Quarta der Kaiserin-Augusta-Schule in Köln, wo ich bis 1927 das Realgymnasium besuchte. Ab Obersekunda ging ich einer bevorzugten Behandlung der naturwissenschaftlichen Fächer zuliebe zum städt. Oberlyzeum in Köln-Mülheim über. Dort bestand ich Ostern 1930 die Reifeprüfung.

Im Sommersemester 1930 begann ich in Köln mein Hochschulstudium mit den Fächern Biologie, Physik und Mathematik in der Absicht, Lehrerin zu werden. Vom So.-Se. 1931 bis zum Wi.-Se. 31/32 studierte ich in Freiburg an der Albert-Ludwigs Universität. Im So.-Se. 1932 und im Wi.-Se. 32/33 war ich wieder in Köln immatrikuliert. Während dieser Zeit entschloß ich mich, in Physik zu promovieren und bestand im Wi.-Se. 32/33 in Bonn das physikalische Verbandsexamen. Danach nahm ich zur Ergänzung meines Studiengebietes Chemie und Mineralogie als Nebenfächer hinzu. Im So.-Se. 1933 ließ ich mich in Bonn an der Friedrich-Wilhelm-Universität einschreiben. Nach Ableistung einer freiwilligen Arbeitsdienstzeit und einer vierteljährigen Volontärzeit in einer Kabelfabrik widmete ich mich der Fertigstellung meiner Promotionsarbeit „Studien über die Röntgenspektren seltener Erden“. Am 25. Juli 1937 bestand ich die Doktorprüfung.